

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302161

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L D J		C 0 8 L 23/08	L D J
B 3 2 B 27/06			B 3 2 B 27/06	
27/28	1 0 1		27/28	1 0 1
	1 0 2			1 0 2
27/30			27/30	B
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-145110

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 透明性、ガスバリアー性、二次加工性（特に延伸性）等に優れた樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いた多層積層体を提供すること。

【解決手段】 特定の関係式を満足する2種以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量20～60モル％、ケン化度90モル％以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の異なる2種以上の混合物(A)と、エチレン含

$$6 \leq \Sigma Et / (n-1) - Et_0 \leq 12 \quad \dots (1)$$

$$-0.5 \leq Sv_0 - \Sigma Sv / (n-1) \leq 10 \quad \dots (2)$$

(但し、 $Et_0$ は混合物(A)中の最大含有量(重量)のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物( $A_0$ )のエチレン含有量(モル％)を、 $\Sigma Et$ は該( $A_0$ )以外の含有エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のエチレン含有量の総和(モル％)を、 $Sv_0$ は混合物(A)中の該( $A_0$ )のケン化度(モル％)を、 $\Sigma Sv$ は該( $A_0$ )以外の混合エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のケン化度の総和(モル％)を、 $n$ は含有されるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の種類(数)をそれぞれ表す。)

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)の含有量が3～10重量％であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 混合物(A)中のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物( $A_0$ )の含有量が45～80重量％であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)のメルトインデックス(190℃、荷重2160gでの測定値)が0.5～25g/10分であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】 混合物(A)中のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物( $A_0$ )のエチレン含有量が25～40モル％、ケン化度が95モル％以上で、かつメルトインデックス(210℃、荷重2160gでの測定値)が1～40g/10分であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5に記載の樹脂組成物を少なくとも1層積層したことを特徴とする多層積層体。

【請求項7】 請求項1～5に記載の樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けたことを特徴とする請求項6記載の多層積層体。

【請求項8】 表面層が、ポリオレフィン系樹脂またはポリスチレン系樹脂からなることを特徴とする請求項7記載の多層積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2種以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)とエチレン-酢酸ビニル系共重合体(以下、EVAと略記する)のポリマーブレンドからなる樹脂組成物及びその用途に関し、更に詳しくは外観特性やガスバリアー性が良好で、二次加工性、特に低温での延伸性に優れた樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた多層積

有量80モル％以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)からなる樹脂組成物であって、混合物(A)が下記(1)及び(2)式を満足することを特徴とする樹脂組成物。

層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れているが、耐衝撃性、耐屈曲疲労性、延伸性、熱成形性などに劣るといった欠点も有する材料である。このため、従来より、EVOHに他の樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂をブレンドすることが行われており、かかるEVOHとポリオレフィン系樹脂とのブレンド物はEVOHのガスバリアー性、ポリオレフィン系樹脂の成形性、延伸性、耐クラック性等の特性を生かして、各種フィルムや容器等の成形物用途に供されている。

【0003】また、他方では特定のEVOHを2種ブレンドすることも試みられている。例えば、特開昭60-173038号公報には、二次成形性及び延伸ブロー成形性の良好な樹脂組成物を得るという目的で、DSC(差動走査熱量計)ピークや分子量分布において特殊な条件内になるように2種のEVOHを混合することが提案されており、又、特開昭63-264656号公報には、二次成形性及び良好な樹脂組成物を得るという目的で、動的粘弾性やメルトインデックスが特定の関係を示すEVOHのブレンド物が、特開昭63-230757号公報には、特定のSP値の関係を有する2種のEVOHブレンド物が、それぞれ開示されている。更に、特公昭63-56893号公報では、二次成形性及び良好な樹脂組成物を得るという目的で、エチレン組成の異なる2種のEVOHと特定のポリアミドを混合することが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が上記の開示技術の詳細に検討した結果、特開昭60-173038号公報及び特開昭63-264656号公報開示の技術においては、EVOH単独の場合に比べ、一般温加工度範囲内でのフィルムの延伸性を改善することができて得られる成形物の柔軟性、ガスバリアー性、耐衝撃性、耐屈曲疲労性といった物性面については、実用に耐え得る程度の性能は有しているものの、その成形温度安定性、例えば、成形時の温度、特に低温での延伸性にムラが生じる等の問題点を有することが判明した。また、特開昭63-230757号公報開示の技術についても、一般EVOHと低ケン化EVOHを混合することにより、低温での延伸性の改善された樹脂組成物を得ているが、高温での延伸においてはワレが発生す

る等の問題があり、まだまだ改善の余地が残されるところである。

【0005】更に、特公昭63-56893号公報開示の技術については、EVOH同士のブレンド物にポリアミドを混合することにより、二次加工性の改善された樹脂組成物を得ているが、加工条件等の影響により場合によってはゲル等が多発する恐れがあることが判明した。

【0006】このような従来技術においては、まだまだ十分に満足できるものではなく、最近の要求性能の向上にも伴って、高い物性値を示すだけでなく、耐衝撃性や耐屈曲疲労性に優れ、ゲルの発生することのない、安定した物性を有し、二次加工性、特に広い加工温度範囲における延伸性に非常に優れ、透明性やガスバリアー性といったEVOH本来の特性を十分に発揮することのでき

$$6 \leq \Sigma Et / (n-1) - Et_0 \leq 12 \quad \dots (1)$$

$$-0.5 \leq Sv_0 - \Sigma Sv / (n-1) \leq 10 \quad \dots (2)$$

(但し、 $Et_0$ は混合物(A)中の最大含有量(重量)のEVOH( $A_0$ )のエチレン含有量(モル%)を、 $\Sigma Et$ は該( $A_0$ )以外の含有EVOHのエチレン含有量の総和(モル%)を、 $Sv_0$ は混合物(A)中の該( $A_0$ )のケン化度(モル%)を、 $\Sigma Sv$ は該( $A_0$ )以外の含有EVOHのケン化度の総和(モル%)を、 $n$ は含有されるEVOHの種類(数)をそれぞれ表す。)

【0008】また、本発明においては、EVA(B)の含有量が3~10重量%であるとき、更には、混合物(A)中のEVOH( $A_0$ )の含有量が45~80重量%であるときは、特に本発明の効果を顕著に得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の混合物(A)は、エチレン含有量が20~60モル%、好ましくは25~40モル%、ケン化度が90モル%以上、好ましくは95モル%以上の異なる2種以上のEVOHからなるもので、かかる混合物(A)中のいずれのEVOHもかかる条件を満足するものでなければならない。かかるEVOHのエチレン含量が20モル%未満では、樹脂組成物の成形温度と分解温度が近くな

$$6 \leq \Sigma Et / (n-1) - Et_0 \leq 12 \quad \dots (1)$$

$$-0.5 \leq Sv_0 - \Sigma Sv / (n-1) \leq 10 \quad \dots (2)$$

ここで、 $Et_0$ は混合物(A)中に含有(混合)される最大重量割合のEVOH( $A_0$ )のエチレン含有量(モル%)を表し、 $\Sigma Et$ は混合物(A)中に含有(混合)される該( $A_0$ )以外のEVOHのエチレン含有量(モル%)の総和を表し、更に $n$ は混合物(A)中に含有(混合)されるEVOHの種類(数)を表したもので、 $\Sigma Et / (n-1)$ は混合物(A)中に含有(混合)される該( $A_0$ )以外のEVOHのエチレン含有量の平均値(モル%)を示す。また、同様に、 $Sv_0$ は混合物(A)中の該( $A_0$ )のケン化度(モル%)を表し、 $\Sigma Sv$ は混合物(A)中に含有(混合)される該( $A_0$ )以外のEVOH

るEVOH樹脂組成物の開発が望まれているのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、EVOHと他の種々の樹脂からなる樹脂組成物に関して詳細に検討した結果、エチレン含有量20~60モル%、ケン化度90モル%以上のEVOHの異なる2種以上の混合物(A)と、エチレン含有量80モル%以上のEVA(B)からなる樹脂組成物であって、混合物(A)が下記(1)及び(2)式を満足する樹脂組成物が、透明性やガスバリアー性に優れるのみでなく、ゲルの生じない安定したフィルムやシート等の樹脂成形物が得られ、更に二次加工性、特に低温における延伸性に優れるという新事実を見出し、本発明を完成するに至った。

って成形が困難となり、逆に60モル%を越える場合には、ガスバリアー性が低下して不適である。また、ケン化度が90モル%未満でも、ガスバリアー性が低下して不適である。

【0010】かかるEVOHのメルトインデックス(210℃、荷重2160g)は、1~40g/10分が好ましく、更には2~15g/10分のものが好適に用いられ、かかるメルトインデックスが1g/10分未満では、加工時に押出機内が高トルク状態となって加工が困難となり、逆に40g/10分を越える場合は、逆に低トルクのため押出加工性が不安定となり好ましくない。また、かかるEVOHには、少量の変性成分として、例えば不飽和カルボン酸、その無水物、塩、エステルや $\alpha$ -オレフィン類、ビニルエーテル、ニトリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれていても良い。

【0011】本発明の樹脂組成物は、上記の如き混合物(A)と後述するEVA(B)とからなるものであるが、本発明においては、上記の如きEVOHを2種以上用いて混合物(A)を得るに当たり、下記の如き(1)及び(2)式を満足するようにEVOHの選択を行うことを最大の特徴とするものである。

Hのケン化度(モル%)の総和を表したもので、 $\Sigma Sv / (n-1)$ は混合物(A)中に含有(混合)される該( $A_0$ )以外のEVOHのケン化度の平均値(モル%)を示す。

【0012】上記(1)式において、 $\Sigma Et / (n-1) - Et_0$ の値が6未満では二次加工性が不十分となり、逆に12を越えるとEVOH同士の相溶性が低下して本発明の目的を達成することができず、また、 $Sv_0 - \Sigma Sv / (n-1)$ の値が-1未満では耐水性、耐熱性、ガスバリアー性等が不十分となり、逆に10を越えても同様となって、この場合も本発明の目的を達成する

ことができない。

【0013】本発明においては、上記の(1)及び(2)式を満足するように2種以上のEVOHを混合すればよい。また、かかる混合物(A)中に含有される最大重量割合のEVOH(A<sub>0</sub>)のEVOHの該混合物

(A)中の含有量は45~80重量%が好ましく、更には55~70重量%が好ましい。かかる含有量が45重量%未満ではガスバリア性が低下し、逆に80重量%を越えると二次加工性が不十分となる傾向にあり好ましくない。また、かかるEVOH(A<sub>0</sub>)の含有量が50重量%未満となるときは含有EVOH成分の種類が3種以上となることは当然であり、かかるEVOH(A<sub>0</sub>)の含有量が50重量%を越える場合でも3種以上のEVOH成分が含有されていても勿論差し支えない。

【0014】尚、本発明における混合物(A)とは、本発明の樹脂組成物中の全EVOH成分の総和を意味するもので、必ずしも混合物(A)を得た後に後述するEVA(B)等を配合して得る必要はなく、2種以上EVOHとEVA(B)等の他の成分を一括配合(混合)してもよく、またEVOHとEVA(B)等の他の成分を配合(混合)した後、更にEVOHを配合(混合)してもよく、要するに得られる樹脂組成物中に配合(混合)される全EVOH成分が上記の(1)及び(2)式を満足していればよいのである。

【0015】本発明に用いるEVA(B)としては、エチレン含有量80モル%以上、好ましくは85モル%以上、更に好ましくは85~95モル%のEVAで、エチレン含有量が80モル%未満では、EVOHとの相溶性に乏しく不適である。また、かかるEVA(B)のメルトインデックス(190℃、荷重2160g)は、0.5~25g/10分が好ましく、更には1.5~10g/10分のものが好適に用いられ、かかるメルトインデックスが0.5g/10分未満ではシート等の最終成形物の外観不良となり、逆に25g/10分を越えるとEVOH中の分散性が低下して好ましくない。本発明におけるEVAの中にはEVOHとの相溶化性を有する添加剤として、酸変性EVAや部分ケン化EVAが配合されていてもよく、かかる配合量はEVAの総量に対して20重量%以下が好適である。

【0016】本発明において、EVAの含有量は3~10重量%、好ましくは5~8重量%であることが望まれ、かかる含有量が3重量%未満では二次加工性が不十分となり、逆に10重量%を越えると相溶性不良のためシート等の外観が劣ったり、二次加工性が不良となったりして好ましくない。本発明の樹脂組成物における全EVOH成分(混合物(A))とEVA(B)の配合割合は特に限定されないが、重量比で(A)/(B)=97/3~90/10の範囲で配合されることが好ましい。本発明の樹脂組成物の製造法を具体的に説明する。

【0017】本発明の各成分の混合方法としては二軸押

出機等の一般的な公知の混合機を用いることができ、特に限定されず、上述したように①予め2種以上のEVOHの混合物(A)を作製しておき、かかる混合物(A)とEVA(B)をブレンドする方法、②2種以上のEVOHとEVA(B)を一括ブレンドする方法、③1種以上のEVOHとEVA(B)のブレンド物に他の1種以上のEVOHを更にブレンドする方法等いずれの方法でもよいが、工業的には②の方法が有利であり、かかる方法について、以下具体的に説明する。

【0018】混合物(A)とEVA(B)の具体的なブレンド方法としては、熔融状の混合物(A)と熔融状のEVA(B)、熔融状の混合物(A)と固形状のEVA(B)、又は固形状の混合物(A)と熔融状のEVA(B)、固形状の混合物(A)と固形状のEVA(B)を混合熔融する方法等が挙げられ、特に限定されないが、より具体的な方法としては、メルトサイドフィード法、ソリッドサイドフィード法及びドライブレンド法等が挙げられる。

【0019】かかるメルトサイドフィード法とは、樹脂組成物成分の一方を熔融状態にしておき、それに他の成分を熔融状態で熔融混合する方法であり、例えば、混合物(A)あるいはEVA(B)を二軸押出機により熔融温度190~250℃程度で加熱熔融させた後、該二軸押出機のサイド供給口から熔融温度190~250℃程度で加熱熔融させた他方の樹脂を供給し、均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。該方法は混合物(A)とEVA(B)の熔融粘度の差が大きいときには特に有用な方法である。

【0020】また、ソリッドサイドフィード法とは樹脂組成物成分の内融点の高い方の成分を熔融状態にしておき、それに融点の低い方の成分を固形状で加えた後に熔融混合する方法で、例えば混合物(A)を二軸押出機により熔融温度180~280℃程度で加熱熔融させた後、該二軸押出機のサイド供給口からEVA(B)を定量フィーダーにより供給し、該押出機内で均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。又、ドライブレンド法とは、混合物(A)の固形物とEVA(B)の固形物とを二軸押出機に一括に供給し、混練する方法である。

【0021】かくして、本発明の樹脂組成物が得られる訳であるが、本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲において、EVOH及びEVA以外に、通常成形物用の熱可塑性樹脂に慣用的に用いられる各種添加剤を配合してもよい。

【0022】かかる添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤等が挙げられ、これらを本発明の作用効果を阻害しない範囲で配合することができる。具体的に酸化防止剤としては、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビ

スー(6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0023】紫外線吸収剤としては、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等が、可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等が、帯電防止剤としては、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等が、滑剤としては、エチレンビスステアリアルアミド、ブチルステアレート、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等が、着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等が、更に充填剤としては、グラスファイバー、マイカ、バラストナイト等がそれぞれ挙げられる。

【0024】また、EVOHやEVOH以外の他の熱可塑性樹脂を適量配合することもでき、かかる他の熱可塑性樹脂としては、超低密度ポリエチレン、(直鎖状)低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、溶融成形可能なポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。

【0025】上記の各種添加剤の添加方法や添加時期は本発明の効果を妨げない限り特に限定されず、任意の時期に添加することができる。かくして、得られた本発明の樹脂組成物は、ペレット、フィルム、シート等の樹脂成形物にされ、更に二次加工に供されて最終製品となる。

【0026】かかる二次加工の方法としては、溶融成形方法等の公知の成形方法が採用され、かかる溶融成形方法について、以下具体的に説明するが、この方法に限定されるものではない。溶融成形方法としては、押出成形(T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等)が主として採用される。溶融成

形温度は190~250℃の範囲から選ぶことが多い。インジェクションブロー成形法などを含み、寸法精度の良好な成形品を得ることができる。又、溶融成形においては前記の各種添加剤の他、安定剤、界面活性剤、架橋性物質(エポキシ化合物、多価金属塩、無機又は有機の多塩基酸又はその塩など)、補強材としての繊維(ガラス繊維、炭素繊維など)、ハイドロタルサイト等を適量配合することができる。

【0027】本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物のみを単層とする樹脂成形物の製造以外に、本発明の樹脂組成物のフィルム、シート等の成形物を少なくとも一層とする積層体として実用に供せられることが多い。該積層体の製造に当たっては、本発明の樹脂組成物より得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該成形物(フィルム、シート等)に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物あるいは成形物(ペレット等)を溶融押出する方法、該樹脂組成物あるいは成形物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0028】共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン(炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。EVOHも共押出可能である。

【0029】更に、本発明で得られたフィルム、シート等の樹脂成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シートなどを接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿糸、木質面など)が使用可能である。積層体の層構成は、本発明の樹脂組成物の層をI(I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, ...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をII(II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub>, ...)とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、I/IIの二層構造のみなら

ず、II/I/II、I/II/I、I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>/II、I/II<sub>1</sub>/II<sub>2</sub>、II<sub>2</sub>/II<sub>1</sub>/I/II<sub>1</sub>/II<sub>2</sub>など任意の組合せが可能であり、フィラメント状ではI、IIがバイメタル型、芯[I]—鞘[II]型、芯[II]—鞘[I]型、あるいは偏心芯鞘型など任意の組合せが可能である。

【0030】又、共押出の場合、IにII、IIにIをブレンドしたり、IやIIの少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもある。積層体の形状としては任意のものであって良く、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物などが例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。又、前記成形物や積層体は必要に応じて延伸を施し、その物性を改善することも可能である。

【0031】即ち、本発明の樹脂組成物を溶融成形して原反となるフィルムを製造する。フィルムの厚みは特に限定はなく、数μないし数100μに設定することができる。尚、本発明に言うフィルムとはシート、テープ、管、容器等の形態を含む広義のフィルムを意味する。かかるフィルムは膜厚が均一であるので、極めて製品価値が高い。又、かかる膜厚の安定性は成形加工を長期にわたって続けても保持される。上記の如くして得られたフィルムは必要に応じ、吸湿或は乾燥等の調湿処理した後延伸に供せられる。

【0032】延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、出来るだけ高倍率の延伸を行った方が物性的に良好である。一軸延伸の場合は2倍以上、特に4倍以上とすることが好ましい。二軸延伸の場合は面積倍率で2倍以上、特に4倍以上、更には6倍以上とすることが好ましい。延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形、圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。

【0033】延伸温度は140～160℃程度の範囲から選ばれる。かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。熱固定は、周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態に保ちながら50～160℃、好ましくは80～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

【0034】又、得られる延伸フィルムは必要に応じ、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。上記の如く得られたフィルム、シートあるいは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

【0035】本発明においては、特に本発明の樹脂組成

物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けた多層積層体に好適に用いられる。該多層積層体は、少なくとも表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の5層積層体からなるもので、該表面層は、上記の如き直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン—プロピレン共重合体、エチレン—アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン—α—オレフィン（炭素数4～20のα—オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂から選ばれるが、中でも直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂が好適である。

【0036】更に、接着剤層に用いられる接着性樹脂としては、不飽和カルボン酸又はその無水物で変性されたポリオレフィン系樹脂が好ましく、上記の表面層で述べたのと同じ樹脂を不飽和カルボン酸又はその無水物で共重合又はグラフト変性することにより得ることができる。勿論、変性には、未変性のポリオレフィン系樹脂と不飽和カルボン酸又はその無水物のブレンドも含まれる。不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好適に用いられる。

【0037】このときの、ポリオレフィン系樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物量は、0.01～3重量%が好ましく、更に好ましくは0.03～1重量%である。諸変性物中の変性含有量が少ないと中間層及び表面層との接着力が低下し、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなり好ましくない。又、かかる表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の多層積層体の各層の厚みは、それぞれ10～600μm/2～50μm/1～50μm/2～50μm/10～600μmの範囲から選択され、好ましくは30～200μm/5～10μm/5～30μm/5～10μm/30～200μmである。

【0038】また、本発明の多層積層体は、表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の構成に限らず、該表面層の外側に更に接着剤層や表面層を設けて表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層/接着剤層/表面層/表面層/接着剤層/表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層/接着剤層/表面層等の6層以上の積層体とすることも可能である。更に、ナイロン層を用いた、表面層/接着剤層/ナイロン層/中間層/接着剤層/表面層/表面層/接着剤層/ナイロン層/中間層/ナイロン層/接着剤層/表面層/表面層/接着剤層/ナイロン層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層等の積層

体とすることも可能であり、このときに、用いられるナイロン層の樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン12、アモルファスナイロン、又はこれらのブレンド物が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物を用いた上記の如き中間層は、2層以上とすることもでき、また、他のEVOH層やEVA層等と2層以上積層して中間層とすることも可能である。更に、本発明の樹脂組成物を用いた成形物においては、該成形物の粉砕品（回収品を再使用する時など）やペレットを用いて再び溶融成形に供することも可能で、該ペレット等を再溶融成形するときも本発明の効果は損なわれることなく、優れた外観特性や二次加工性等を示す。

【0039】かくして、本発明の樹脂組成物や該樹脂組成物を用いた多層積層体は、その特性、即ち外観特性、ガスバリアー性、二次加工性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のカップ、ボトル、チューブ、延伸フィルム等の用途に非常に有用である。

【0040】

スクリー内径	40 mm	
L/D	28	
Tダイ	コートハンガータイプ	
ダイ巾	45 mm	
押出温度	C1-190℃、 C2-210℃、 C3-220℃、 C4-230℃	H - 220℃ D1-220℃ D2-220℃

得られたフィルムを長手方向に0.3 m間隔でA4サイズに5カ所サンプリングし、該サンプリングフィルムについて、フィルム外観及び酸素透過度を以下の要領で測定した。

【0042】（フィルム外観）厚さ30  $\mu$ mのサンプリングフィルム10 cm $\times$ 10 cmあたりの発生ゲル（0.1 mm以上）の数を目視により観察し、下記の通り評価した。尚、ゲルの数は5サンプルについて行ったときの平均値とした。

○・・・5個未満

△・・・5～10個未満

×・・・10個以上

【0043】（酸素透過度）厚さ20  $\mu$ mのサンプリングフィルムについて、20℃、65%RHの条件下で酸素透過度（cc $\cdot$ 20  $\mu$ /m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm）の測定を5サンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0044】また、上記の本発明の樹脂組成物ペレットを用いて、フィードブロック5層Tダイにより、ポリプロピレン層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリプロピレン層及びポリスチレン層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリスチレン層の層構成となるように製膜し、2種の積層体を作製した。なお、各層の構成は、両外層のポリプロピレン層[メルトインデックスが0.5 g/10分（190℃、荷重21

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りにない限り重量基準を意味する。

実施例1

EVOH (A<sub>0</sub>) [エチレン含有量35モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス3 g/10分（210℃、荷重2160 g）] 70部、EVOH (A<sub>1</sub>) [エチレン含有量45モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス3 g/10分（210℃、荷重2160 g）] 25部、EVA (B) [エチレン含有量89モル%、メルトインデックス6 g/10分（190℃、荷重2160 g）] 5部を二軸押出機に供給し、230℃に加熱溶融させ、均一になるように混練りし、押出して本発明の樹脂組成物のペレットを製造した。

【0041】次に該ペレットをTダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ30  $\mu$ m及び20  $\mu$ mのフィルムに成形した。単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

60 g) のポリプロピレン] あるいはポリスチレン層 [メルトインデックスが0.5 g/10分（190℃、荷重2160 g) のポリスチレン] が80  $\mu$ m、接着剤層 [メルトインデックスが2.6 g/10分（230℃、荷重2160 g) の無水マレイン酸変性ポリプロピレン] が45  $\mu$ m、本発明の樹脂組成物層が45  $\mu$ mであった。かかる積層体について、下記の如く延伸性を評価した。

【0045】（延伸性）該外層ポリプロピレン積層体を150℃で1分間予熱し、0.3 m/secの延伸速度で、縦方向に2倍、横方向に2倍の逐次二軸延伸を行い、得られた延伸フィルムの間層に発生する微細なクラックを目視により観察して、下記の基準により評価した。また、160℃で1分間予熱し、同様に逐次二軸延伸を行ったフィルムについても同様の延伸性評価を行った。また、該外層ポリスチレン積層体を140℃で1分間予熱し、同様の延伸性評価を行った。

○・・・微細なクラックは認められない

△・・・全面積の10%未満の部分に微細なクラックが認められる

×・・・全面積の10%以上の部分に微細なクラックが認められる

【0046】実施例2～10、比較例1～6

表1に示す如きEVOH及びEVAの配合組成により、

実施例1に準じて樹脂組成物ペレットを作製し、該ペレットを用いて実施例1と同様に、フィルム外観、酸素透過度及び延伸性の評価を行った。実施例及び比較例における(1)及び(2)式の算出値を表2に、実施例及び

比較例の評価結果を表3にそれぞれ示す。

【0047】

【表1】

	EVOH (A <sub>0</sub> )		EVOH (A <sub>1</sub> )		EVOH (A <sub>2</sub> )		EVA (B)	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例1	E-1	70	E-2	25	—	—	V-1	5
"	2 E-1	60	E-2	25	E-3	10	V-1	5
"	3 E-1	70	E-2	20	—	—	V-1	10
"	4 E-1	70	E-2	25	—	—	V-2	5
"	5 E-1	70	E-4	25	—	—	V-1	5
"	6 E-1	65	E-2	23	—	—	V-1	12
"	7 E-1	85	E-2	10	—	—	V-1	5
"	8 E-1	70	E-2	25	—	—	V-3	5
"	9 E-1	70	E-5	20	E-6	5	V-1	5
"	10 E-1	70	E-7	25	—	—	V-1	5
比較例1	E-1	70	E-2	30	—	—	—	—
"	2 E-1	70	—	—	—	—	V-1	30
"	3 E-3	70	E-2	25	—	—	V-1	5
"	4 E-8	70	E-2	25	—	—	V-1	5
"	5 E-1	70	E-9	25	—	—	V-1	5
"	6 E-10	70	E-2	25	—	—	V-1	5

注) 表中の略号は以下の通り。

【0048】E-1; エチレン含有量35モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-2; エチレン含有量45モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-3; エチレン含有量40モル%、ケン化度99.7モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-4; エチレン含有量45モル%、ケン化度96.0モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-5; エチレン含有量45モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス12g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-6; エチレン含有量40モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス45g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-7; エチレン含有量45モル%、ケン化度93.5モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、

荷重2160g)のEVOH

E-8; エチレン含有量30モル%、ケン化度99.8モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-9; エチレン含有量45モル%、ケン化度87.0モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

E-10; エチレン含有量35モル%、ケン化度98.5モル%、メルトインデックス3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH

V-1; エチレン含有量89モル%、メルトインデックス6g/10分(190℃、荷重2160g)のEVA

V-2; エチレン含有量86モル%、メルトインデックス10g/10分(190℃、荷重2160g)のEVA

V-3; エチレン含有量89モル%、メルトインデックス30g/10分(190℃、荷重2160g)のEVA

【0049】

【表2】

	n	$\Sigma Et/(n-1) - Et_0$	$Sv_0 - \Sigma Sv/(n-1)$
実施例1	2	10	0
"	2 3	7.5	0.05
"	3 2	10	0
"	4 2	10	0
"	5 2	10	3.8
"	6 2	10	0



"	7	2	10	0
"	8	2	10	0
"	9	3	7.5	0
"	10	2	10	6.3
比較例1	2		10	0
"	2	1	—	—
"	3	2	5	-0.1
"	4	2	15	0
"	5	2	10	12.8
"	6	2	10	-1.3

【0050】

【表3】

	フィルム外観	酸素透過度 (cc・20 $\mu$ m/m <sup>2</sup> ・day・atm)	延伸性*		
			①	②	③
実施例1	○	0.6	○	○	○
" 2	○	0.7	○	○	○
" 3	○	0.7	○	○	○
" 4	○	0.6	○	○	○
" 5	○	0.7	○	○	○
" 6	○	1.0	○	○	○
" 7	○	0.6	△	○	○
" 8	○	1.0	○	○	○
" 9	△	0.7	○	○	○
" 10	○	0.8	△	○	○
比較例1	○	0.6	×	△	×
" 2	×	1.1	△	○	○
" 3	○	0.8	△	○	×
" 4	×	0.8	×	×	×
" 5	○	1.3	×	△	○
" 6	○	0.9	△	○	×

\*①、②、③はそれぞれ以下の評価内容を示す。

①：外層ポリプロピレン積層体を150℃で1分間予熱した積層体

②：外層ポリプロピレン積層体を160℃で1分間予熱した積層体

③：外層ポリスチレン積層体を140℃で1分間予熱した積層体

【0051】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、特定の関係を有する2種以上のEVOHとEVAをブレンドしているため、透明性（ゲル化防止性）、ガスバリアー性等に優れ、更に二次加工性、特に広い温度範囲において延伸性に非常に優れた、安定した物性を有する成形物を製造す

ることができ、更にかかる樹脂組成物を少なくとも1層とした多層積層体は非常に有用で、かかる樹脂組成物と同様、食品や医薬品、農薬品、工業薬品等の包装用材料として大変有用で、特に、カップ、ボトル、チューブ、フィルム等の延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B32B 27/32

C08L 23/26

31/04

識別記号

庁内整理番号

LDM

FI

B32B 27/32

C08L 23/26

31/04

技術表示箇所

C

LDM